

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-012733

(43)Date of publication of application : 17.01.1995

(51)Int.Cl.	G01N 21/78
	G01N 31/22

(21)Application number : 05-180944 (71)Applicant : RIKEN KEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1993 (72)Inventor : NAKANO NOBUO
YAMAMOTO AKIHIRO

(54) OXIDIZING GAS DETECTING TAPE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the sensitivity and selectivity of a tape or detecting oxidizing gas such as chlorine by the use of color reaction.

CONSTITUTION: A reacting solution in which p-n-butoxyaniline, an ultraviolet absorbent and polyatomic alcohol are dissolved in an organic solvent is prepared, and is impregnated with a paper sheet. After the organic solvent is evaporated, and accordingly, the paper sheet over which p-n-butoxyaniline and the ultraviolet absorbent are developed by means of the moisture absorbed in the polyatomic alcohol. When the paper sheet is exposed to oxidizing gas such as chlorine, the p-n-butoxyaniline is subjected to color-reaction through the moisture in the polyatomic alcohol so as to exhibit a reacting trance proportional to a density of the oxidizing gas. Meanwhile, during storage, the reaction between the p-n-butoxyaniline and light is inhibited by the ultraviolet absorbent, and accordingly, the sensitivity of the tape can be prevented from being degraded due to discoloration.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3092685

[Date of registration] 28.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-12733

(43)公開日 平成7年(1995)1月17日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/78	Z	9408-2 J		
31/22	1 2 1 C			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-180944

(22)出願日 平成5年(1993)6月25日

(71)出願人 000250421

理研計器株式会社

東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号

(72)発明者 中野 信夫

東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理研
計器株式会社内

(72)発明者 山本 明弘

東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理研
計器株式会社内

(74)代理人 弁理士 木村 勝彦 (外1名)

(54)【発明の名称】 酸化性ガス検知テープ

(57)【要約】

【目的】 塩素等の酸化性ガスを呈色反応を利用して検出するテープの感度の安定性と選択性を向上すること。

【構成】 p-n-ブトキシアニリンと、紫外線吸収剤と、多価アルコールを有機溶媒に溶かして反応液を調製し、この液を紙葉体に含浸させ、有機溶媒を蒸発させる。これによりp-n-ブトキシアニリンと、紫外線吸収剤とを多価アルコールに吸湿されている水分を介して展開された紙葉体を得られる。紙葉体が塩素などの酸化性ガスに晒されると、多価アルコールに吸収されている水分を介してp-n-ブトキシアニリンが呈色反応を起こして、酸化性ガスの濃度に比例した反応痕が生じる。一方、保存中においては紫外線吸収剤によりp-n-ブトキシアニリンと光線との反応が阻止されるので、変色に伴う感度低下が防止される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 紙葉体に p - n -ブトキシアニリンと、紫外線吸収剤と、多価アルコールを展開してなる酸化性ガス検知テープ。

【請求項 2】 紙葉体に p -メトキシアニリンと、紫外線吸収剤と、多価アルコールを展開してなる酸化性ガス検知テープ。

【請求項 3】 前記紫外線吸収剤は、ブチルヒドロキシルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ハイドロキノ、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ブチルフェノール)から選択された請求項 1, または請求項 2 の酸化性ガス検知テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塩素やオゾン等の酸化力を有する気体の濃度を呈色反応を利用して検出するテープに関する。

【0002】

【従来の技術】酸化力を有する塩素やオゾン等の気体(以下、酸化性ガスという)は、工業用材料や殺菌剤として大量に使用されているが、その毒性が極めて強いため作業環境における許容濃度が、例えば塩素ガスでは 0.5 ppm というように極めて低い値に抑えられている。そして環境保全のために、環境中における塩素ガスは、通常、ガルバニセル法を用いた電気化学式ガスセンサーによりその濃度が監視されて、基準濃度を下回るように管理されている。しかしながらこのよう電気化学式ガスセンサーは、検出対象となるガスの種類が多く、例えば環境中に存在するアルコール等の還元性ガスやその他のガスに対しても感度を示すため、検出対象とする酸化性ガスに対する選択性が低いという問題がある。このような問題を解消するために、塩素ガスなどの酸化性ガスと呈色反応を起こす p -メトキシアニリンを溶媒に溶かし、この溶媒をテープ等の担体に展開して検知テープを構成し、試薬の取り扱いの簡便さを図ることも提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 p -メトキシアニリンは、光の照射を受けると変色をきたすため、酸化性ガスによる呈色反応に起因する光学的濃度変化と区別がつかなくなり、結果的に検出感度の低下を招くという問題がある。本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、環境中の有機溶媒などの干渉を受けることがなく、しかも耐光性が高く、長期間にわたって検出感度を一定に維持することができる酸化性ガス検出テープを提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】このような問題を解消するために本発明においては、紙葉体に p - n -ブトキシ

アニリンと、紫外線吸収剤と、多価アルコールを展開するようにした。

【0005】

【作用】保存中やまた測定中に照射される光は紫外線吸収剤により吸収されるため、 p - n -ブトキシアニリンがこの光照射で変色することがない。またガス検出時には保湿剤に吸収されている水分により p - n -ブトキシアニリンと被検対象ガスである酸化性ガスとの反応が促進されて、速やかな呈色反応を起こし紙葉体に酸化性ガスの濃度に対応した反応痕を生じる。

【0006】

【実施例】そこで以下に本発明の詳細を実施例に基づいて説明する。

(実施例 1) p - n -ブトキシアニリン 1.0 グラムと、紫外線吸収剤例えばブチルヒドロキシルエン 1.7 グラムと、保湿剤として多価アルコール類、例えばグリセリン 15 v/v% を全体体積 100 ミリリットルとなるようにメタノール等の有機溶媒に溶かして反応液を調製する。上記反応液にセルロース系紙葉体を浸漬して紙葉体に反応液を吸収させた後、反応液から紙葉体を引き上げてシリコンゴム製のローラにより余分な反応液を絞り出し、40°C の環境に放置して有機溶媒を蒸発させた後、テープ状に裁断する。このようにして構成された酸化性ガス検知テープは、1 平方メートル当たり p - n -ブトキシアニリンを約 0.6 グラム、ブチルヒドロキシルエンを約 1.0 グラム、及びグリセリンを 25 グラムを含有している。

【0007】図 1 は、ガス検出テープを用いてガス濃度を測定するための装置の一例を示すものであって、図中符号 1 は、テープ 2 の搬送経路に対向させて配置されたガス吸引部で、テープ 2 に対向する面には直径 1 センチメートル程度の通孔 3 が穿設されており、パイプ 4 を介して図示しない吸引ポンプからの負圧が作用している。5 は、ガス吸引部 1 の通孔 3 に対向するテープ 2 の他面側に配置された測定ヘッド部 5 で、吸引部 1 の通孔 3 と対向する位置に被検出ガス導入口 9 が形成された遮光容器として構成されており、内部にピーク波長 555 nm の発光ダイオード 7 と波長 560 nm に最大感度を有する pin 型フォトダイオード 8 を、テープ 2 上に形成される反応痕の光学的濃度を検出できるような関係でもって配置収容して構成されている。

【0008】上述したガス検出用テープをリール 10, 11 にセットし、吸引部 4 に図示しないポンプからの吸引圧を作用させると、導入口 9 から測定ヘッド部 5 に被検ガスが吸込まれる。この被検ガスは、通孔 6 から検出用テープ 2 を経由して通孔 3 から外部に排出される。被検ガスが検出用テープ 2 を通過する過程でテープ 2 上の p - n -ブトキシアニリンが酸化性ガスと選択的に反応し、反応痕を形成する。

【0009】このようにして所定のサンプリング時間、

例えば40秒程度が経過した時点で、被検ガスの吸引を停止して反応痕の光学的濃度を測定する。発光ダイオード7からの光は、テープ表面に形成された反応痕の光学的濃度に応じて吸収を受けるので、測定開始前の光学的濃度、つまりテープのバックグラウンドと被検ガス吸引後における検出テープとの光学的濃度差を求めることによりテープを通過した酸化性ガスの濃度、もしくは積算通過量を知ることができる。1サンプリング分の測定が終了した時点で、巻取りリール10を駆動してリール11の未使テープを測定領域に移動させる。

【0010】上述の測定装置に酸化性ガス検知テープをセットし、濃度の異なる塩素ガスを含む試料ガスを測定したところ、図2に示すような結果となった。この図において曲線1、11、111はそれぞれサンプリング時間を20秒、40秒、及び60秒とした場合の検量線を示しており、図からも明らかなように本発明の酸化性ガス検知テープは、0.1ppm程度の低い濃度の酸化性ガスに対しても十分な感度を示すばかりでなく、サンプリング時間を長くすることにより検知テープに作用する酸化性ガスの量が多くなるので、低い濃度のガスであっても反応痕の光学的濃度が上昇するという積分効果が働いて、高い確度で測定できることが判明した。

【0011】また塩素ガスの濃度0.2ppm(1)、0.5ppm(11)、1.0ppm(111)、1.5ppm(1V)の試料ガス用い、それぞれの試料ガス毎にサンプリング時間を変えながら一定時間毎の反応痕の光学的濃度を測定したところ、図3に示したような結果を得た。すなわち、濃度の高い塩素ガスを含む試料ガス(1V)(V)では、サンプリング時間が長くなると検出力が徐々に飽和するものの、サンプリング時間を短めに設定すれば、極めて短時間で測定結果を得ることができる。一方、低い濃度の塩素ガスを含む試料ガス(11)、(1)では、サンプリング時間に比例して上昇する。したがって検出すべき酸化性ガスの濃度に対応してサンプリング時間を適当な値に設定すれば、広範囲な濃度の酸化性ガスを測定対象とすることが可能であることが判明した。

【0012】一方、上記のように構成した検知テープを蛍光灯の直下30センチメートルの位置に放置して、約1500ルクス程度の光を照射し、一定時間の光照射の後に一定濃度の塩素ガスを測定したところ、図4において▲の曲線で示したように6時間の光照射を受けたものでも感度にほとんど低下が見られなかった。一方比較のため、紫外線吸収剤を含まない検知テープを作成して、これについて上述と同様に光照射時間が異なるテープを用いて、一定濃度の塩素ガスを測定したところ図4において△の曲線で示したように、露光時間が長くなるにつれて検出感度が低下した。このことから紫外線吸収剤を添加しておくことが耐光性を高めて、検出感度を長期維持する上で極めて有効な手段であることが確認さ

れた。

【0013】一方、保湿剤は呈色試薬と酸化性ガスとの反応を促進する一方で、その粘性のために紙葉体の通気性に対しても大きな影響を与え、測定装置のガスサンプリング用ポンプの吸引能力によっては、被検出ガスの透過量を減少させることになるため、図5に示したように最大感度を発現させるのに適した濃度が存在することになる。すなわち、保湿剤の濃度が低い場合には反応媒体となる水分が少なく、p-n-ブトキシアニリンと酸化性ガスと反応速度が低いため検出感度も低い。そして調製液レベルでの濃度が2乃至15v/v%の範囲内においては保湿剤の濃度に比例して検出感度が単調に上昇し、またこれを越えると被検出ガスの通気性が徐々に低下するため見掛けの感度も低下するようになる。このことから、紙葉体上に担持させる保湿剤の量を、1平方メートル当たり3グラム乃至35グラム程度にするのが望ましい。なおこの実施例では保湿剤としてグリセリンを使用しているが、保湿剤として知られている他の多価アルコール、例えばエチレングリコール等を使用しても同様の作用を奏することは明らかである。

【0014】(実施例2) p-メトキシアニリン 1.0グラムと、紫外線吸収剤例えばブチルヒドロキシトルエン 1.7グラムと、保湿剤として多価アルコール類、例えばグリセリン15v/v%を全体体積100ミリリットルとなるようにメタノール等の有機溶媒に溶かして反応液を調製する。上記反応液にセルロース系紙葉体を浸漬して紙葉体に反応液を吸収させた後、反応液から引き上げてシリコンゴム製のローラにより余分な反応液を絞り出す。これを温度40°Cの環境に放置して有機溶媒を蒸発させてからテープに裁断する。これにより、テープ1平方メートル当たり、p-メトキシアニリンを約0.6グラム、ブチルヒドロキシトルエンを約1.0グラム、及びグリセリンを25グラム含有した検知テープが得られる。

【0015】このように構成した検知テープを用いて前述の実施例1におけるのと同様に、サンプリング時間をパラメータとする検量線、及び酸化性ガスの濃度をパラメータとするサンプリング時間と反応痕の濃度との関係を調査したところ、実施例1に示したものとほぼ同一の測定結果を示すものがえられた。

【0016】一方、上記のように構成した検知テープを蛍光灯の直下30センチメートルの位置に放置して、約1500ルクス程度の光を照射し、一定照射時間毎に塩素ガスに対する検出感度を調査したところ、図4において■により示した曲線のような結果を得た。比較のために紫外線吸収剤を含まない検知テープを製作して、同様の試験を行ったところ、図4において□で示すような特性を得た。このことから、検知テープに微量の紫外線吸収剤を含有させることは、被検出酸化性ガスに対する感度の低下を招くことなく、耐光性を高めて検出感度を

長期間維持するのに有用な手段であることが判明した。

【0017】（比較例）比較のために、酸化性ガスに対して呈色反応を示す 4-ヘキシロキシアニリンを反応試薬に用い、前述と同様に紫外線吸収剤、及び多価アルコールを含有させて検知テープを作成し、一定時間露光しながら塩素ガスに対する感度を調査したところ、図 4 において●により示した曲線のような結果となった。さらに紫外線吸収剤を添加しないものを作成して同様の調査を行ったところ、図 4 において○により示した曲線のような結果となった。すなわち、同じく酸化性ガスと反応して光学的濃度を变化させる 4-ヘキシロキシアニリンにおいては、紫外線吸収剤を添加しても光照射を受けると変色して酸化性ガスの検出感度に低下をきたすことになる。これらのことから、反応試薬としては p-n-ブトキシアニリン及び p-メトキシアニリンが耐光性を

確保する上で極めて有用で、しかもこれら p-n-ブトキシアニリン及び p-メトキシアニリンにおいてはじめて紫外線吸収剤が効果的に作用することも確認できた。

【0018】また、上述の実施例においては紫外線吸収剤としてブチルヒドロキシトルエンを用いたが、ブチルヒドロキシアニソールやハイドロキノン、2, 2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-ブチルフェノール）等他の紫外線吸収剤を用いても、酸化性ガスに対する感度の低下を来すことなく、耐光性の向上が図れることを確認した。

【0019】一方、酸化力を有する他のガスについてその検出感度を調査したところ、表 1 に示したような結果となった。

【0020】

【表 1】

ガ ス 種	濃 度	相対感度(%)
塩 素	0.5 ppm	14.1
エタノール	1 vol%	<1
メタノール	1 vol%	<1
イソプロピールアルコール	1 vol%	<1
アセトン	1 vol%	<1
トリクロロエチレン	1 vol%	<1
トルエン	1 vol%	<1
キ レ ン	1 vol%	<1
二酸化炭素	1 vol%	<1
水 素	5.05 vol%	<1
一酸化窒素	102.2 ppm	<1
硫化水素	31.8 ppm	<1
フッ化酸素	10.0 ppm	<1
酸化イオウ	51.5 ppm	<1
アセチレン	120.8 ppm	<1
フ ッ 素	5.0 ppm	4.1
二酸化窒素	10.0 ppm	12.2
オ ゾ ン	4.0 ppm	3.3

このことから、本発明の酸化性ガス検知テープは、塩素ガス以外にも、フッ素、二酸化窒素、オゾン等の他の数種類の酸化性ガスに対しても感度を示す一方、比較的環境中に放出されやすく、しかも高濃度で存在しているエタノール、メタノール等の有機溶媒、さらには一酸化窒素、硫化水素等に対しては、ガルバニーセル法を用いたガス検出器のような検出感度を示すことがなく、環境中の塩素等の酸化性ガスを高い選択性でもって検出できることが確認された。

【0021】なお、この実施例においては担体となる紙葉体としてセルロース系のものを用いているが、高分子材料を多孔質処理した不織布などを用いても同様の作用を奏することは明らかである。

【0022】

【発明の効果】以上、説明したように本発明においては、反応試薬としてp-n-ブトキシアニリンもしくはp-メトキシアニリンを用い、これと合わせて外線吸収剤と、多価アルコールとを紙葉体を展開したので、環境中に存在する有機溶媒や弱酸性のガスによる干渉を受けることなく、高い耐光性を有して長期間にわたって酸化性ガスを高い検出感度と選択性で持って検出することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化性ガス検知テープが適用される測定装置の一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の酸化性ガス検知テープの検量線を、サンプリング時間をパラメータとして示す図である。

【図3】本発明の酸化性ガス検知テープの反応時間と濃

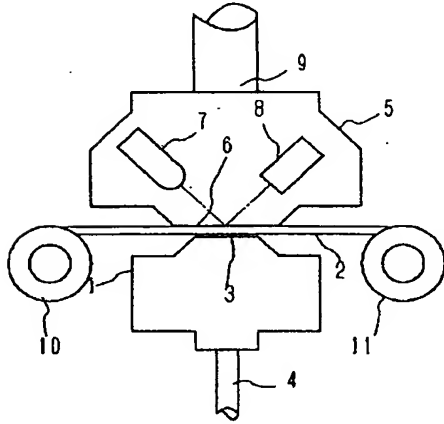
度変化との関係を、酸化性ガスの濃度をパラメータとして示す図である。

【図 4】本発明の酸化性ガス検知テープに光を照射した

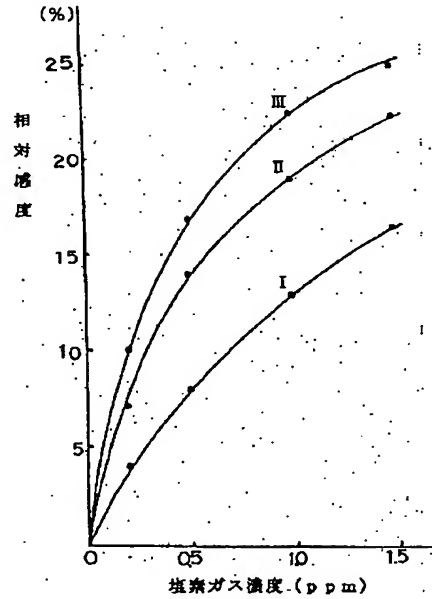
ときの検出感度の変化を示す線図である。

【図 5】保湿剤の濃度と検出感度との関係を示す線図である。

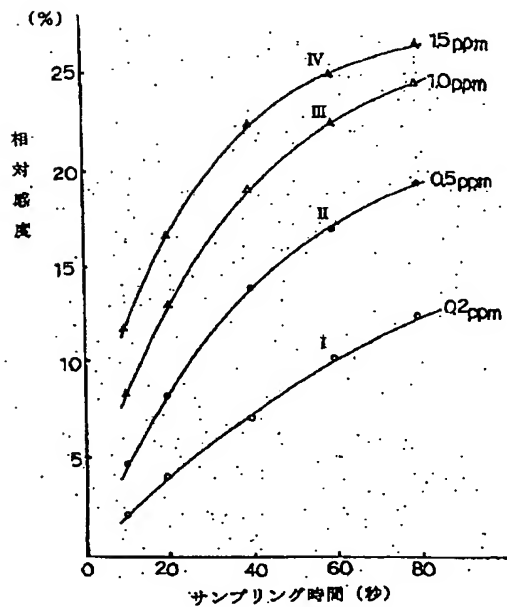
【図 1】



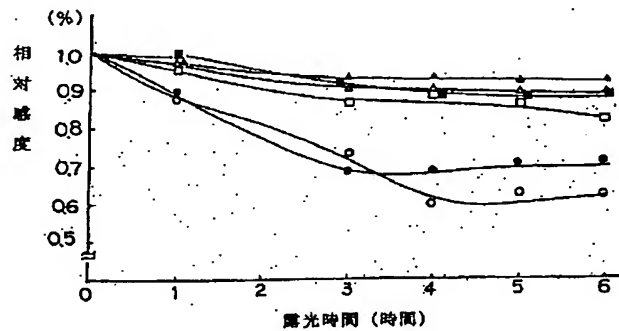
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

